

呼吸散发挥发性有机化合物的实验研究^{*}

清华大学 孙 筱[☆] 杨旭东[△] 章 沁

摘要 人员密度大的空间如会议室、礼堂、体育馆和飞机、高铁车厢等场所人呼吸产生的挥发性有机化合物(VOC)是重要污染物散发源。目前的研究大多针对医学领域以及环境暴露水平监测领域,存在领域的局限性和数据库的局限性。为研究室内空气中人体呼吸散发 VOC 的规律,对呼吸采样装置进行了开发与优化,利用气相色谱-质谱(GC/MS)技术进行了定性和定量的分析。对 111 人次的呼出气进行采样,发现呼出气 VOC 个体差异性大,但是还是有一定的共性物质。证明呼吸散发 VOC 是影响室内空气质量不容忽视的污染源。这项研究可为现行人工环境的合理通风设计提供参考依据。

关键词 挥发性有机化合物 人体呼吸气 室内空气质量 人员密集空间环境 空气污染物

Experimental research on volatile organic compounds (VOC) in normal human exhaled breath

By Sun Xiao[★], Yang Xudong and Zhang Qin

Abstract Volatile organic compounds (VOC) in human exhaled breath in crowded environment, such as meeting rooms, auditoriums, gymnasiums, airplanes and trains, are important pollutant source. Current research mainly aims at medical and environmental exposure fields where there is the limitation in the application fields and database. In order to study the emission rule of the VOC, develops and optimizes a breath sampling device. By means of gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS), makes a qualitative and quantitative analysis. Collects the exhaled breath samples of 111 subjects. The result shows that there is large differences of VOC among different individuals and there is also something in common. It proves that VOC in human exhaled breath are the pollutant sources which can not be neglected. This work can be used as a reference for the reasonable design of ventilation system of artificial environment.

Keywords volatile organic compounds (VOC), human exhaled breath, indoor air quality (IAQ), environment with crowded people, air pollutant

★ Tsinghua University, Beijing, China

①

0 引言

挥发性有机化合物(VOC)是一类低沸点的有机化合物的总称。过高浓度的室内 VOC 除了会引起异味和对人体产生刺激外,有些(如苯、甲醛)还对人的呼吸系统、心血管系统和神经系统产生明显的不良影响,甚至致癌。人们已经在室内空气中监测出 500 多种有机化学物质,其中 20 多种有致癌或致突变作用^[1]。

要有效治理 VOC 污染,需对 VOC 源散发特性进行深入研究。在传统的研究中,室内空气污染的途径主要分为以下几种:室外污染空气、建筑装修装饰材料、空调系统、家具和办公用品、厨房以及香烟的燃烧产物等。室内人员可能产生的污染除了吸烟以外,还有因新陈代谢而产生的各种气味,

①☆ 孙筱,女,1989 年 11 月生,在读博士研究生

△ 杨旭东(通信作者)

100084 北京市海淀区清华大学建筑技术科学系
(010) 62788845

E-mail:xyang@tsinghua.edu.cn

收稿日期:2013-09-06

修回日期:2013-09-30

^{*} 国家重点基础研究发展 973 计划项目(编号:2012CB720100),国家自然科学基金面上资助项目(编号:51378281)

这些新陈代谢的废弃物主要通过呼出气、大小便、皮肤代谢等带出体外^[2]。在材料散发方面的研究无论是实验研究还是理论模型都较为成熟。但是,对于一些人员密度大的空间如会议室,飞机、高速列车等公共交通工具,人体可能是更为主要的室内 VOC 散发源。但是在这方面目前国内外仍然缺乏系统的理论以及详实的基础数据。Fanger 教授在上世纪曾提出“olf”的概念,其判断标准为人的嗅觉,用以评价感知负荷的强弱^[3]。一个 olf 是指一个“标准人”引起的感知污染负荷,其他类型的人或者家具等污染源可以被等效为不同数量的标准人,表征成标准人后不同的污染源可以进行简单叠加。但是这种“标准人”的概念,以及这种基于嗅觉而非定量测试的主观感受的评价体系,无论是污染物类型还是人体散发的源强度,都缺乏定量的分析。

因此,在室内空气质量领域,人体呼出气体作为一个重要的污染源,应该从其产生的化学物质分析入手,对人体呼吸散发的 VOC 进行系统的研究。笔者所在课题组在 2010—2012 年期间对 109 架次飞机客舱空气质量进行的随机测试中发现,飞机机舱中 VOC 污染物的主要散发源不是材料,而是乘客。此外,对同一架飞机的 9 次跟踪测试统计结果表明,夏季机舱内 TVOC 浓度明显高于其他季节(见图 1)^[4]。机舱中人的密度较大,人体呼吸和皮肤散发的污染物有可能造成机舱环境 VOC 浓度升高。因此对该类问题进行定性、定量分析,有助于推动密集人群环境空气质量的研究。而人体呼吸产生的 VOC,是进行上述研究的重要基础。

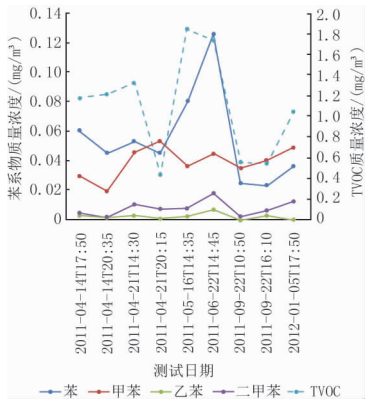


图 1 同一架飞机 9 次跟踪测试中苯系物和 TVOC 质量浓度变化情况

1 研究现状

20 世纪 70 年代,研究发现人体可以散发 VOC。

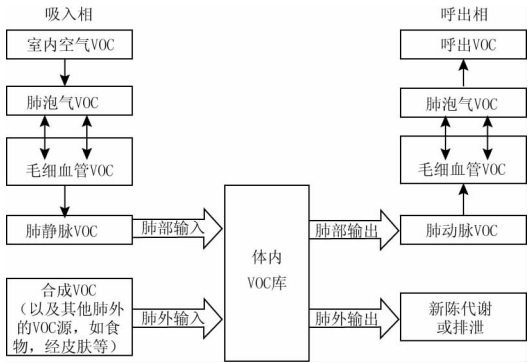


图 2 VOC 经由身体的途径示意图

其理论可以由图 2 表示^[5]。目前在室内空气质量领域,对人体呼吸散发 VOC 没有系统的研究。

1.1 现有研究方法

呼吸的采样方式有 3 种,一种是用存储式容器。Schreiber 等人在研究居民呼吸、血液、尿液中的四氯乙烯的分配系数时,收集呼吸气使用的是玻璃管^[6]。更常用的是采样袋,如 Schwarz 等人研究呼吸中的丙酮浓度与年龄、性别的关系^[7],Song 等人研究肺癌病人呼吸气中的物质种类^[8]等使用采样袋。第 3 种是专用的呼吸采样器^[9],可以对肺泡气进行采样、富集,以及选择性分析 VOC。

VOC 的分析方式有 2 种,一种是采用气相色谱-质谱(GC/MS)技术;一种是采用质子传递反应质谱仪(PTR-MS)^[7]。后者不需要对样品进行预处理,可直接进样,在实时在线分析和痕量分析方面很有优势,Moser 等人 2005 年发表的文章是首批使用 PTR-MS 的有关呼吸 VOC 的研究^[10]。PTR-MS 的最大优势在于可以快速在线测量(一般不超过 5~10 min),同时可以准确测量甲醇和乙醇等一系列小分子物质,弥补了传统方法的缺陷。但是在使用一段时间后响应值普遍低于 GC/MS^[11]。因此对于大多数研究者而言,GC/MS 是更好的选择。

1.2 现有研究内容

呼出气中的 VOC 检测在很多研究领域都有应用,首先是医学领域,痕量气体分析技术的发展带动了呼出气在医学领域的应用。Van den Velde 等人在呼出气中检出了若干种 VOC,可以表征疾病,二甲基硫醚、丙酮、2-丁酮和 2-戊酮在肝病病人的呼出气中有所增加^[12];Song 等人发现 1-丁醇和 3-羟基-2-丁酮在肺癌患者的呼出气中的浓度明显高于正常人^[8]。研究者发现呼出气中的物质分析是一种有用的诊断方式,无毒副作用,方便、

快捷,而且可以为进一步掌握人体基本生物化学功能提供一个重要的途径。

研究同时表明,呼吸检测在监测环境暴露水平和剂量方面十分有用。Perbellini 等人发现有吸烟习惯的人呼出的 1,3-丁二烯,2,5-二甲基呋喃和苯的浓度都高于没有吸烟习惯的人^[13]。Kim 在家庭主妇对室内含氯自来水暴露的研究中发现,环境空气和呼出气中的三氯甲烷、二氯溴甲烷和二氯乙腈有很强的相关性^[14]。Park 等人研究表明,在工业中心附近上学的儿童,其呼出气中的甲苯、二甲苯的浓度均高于上学地点远离工业中心的儿童;与吸烟者一同居住的儿童呼出气中苯系物的浓度要高,在交通密集的街区上学的儿童呼出气中甲苯和甲基叔丁基醚(MTBE)也相对更高^[15]。

1.3 现有研究局限

1) 领域局限:现有对呼出 VOC 的研究多集中在疾病诊断方面,室内空气质量领域的研究仍处于空白状态。

2) 数据库局限:现有研究的数据样本量过小,Moser 等人曾对较多人的呼吸样本进行收集^[10],但其研究的重点在于探讨分析方法 PTR-MS 的优越性,其研究结果的实用性与理论性不强,且定性结果较多,定量结果较少。

2 研究方法

2.1 受试者选择

受试者为随机选择,并不进行饮食控制。但需确保受试者在采样前的 2 h 内,无刷牙、抽烟、饮酒、使用漱口水等行为。除此之外,还需填写信息采集表格,记录受试者的性别、年龄、职业、健康状况等。

2.2 采样袋的净化

实验前,用高纯氮气冲洗实验用的气体采样袋,重复 3~4 次。

2.3 采样装置

将一次性吹嘴、球形冷凝管和采样袋(5 L)用 1.5 cm 的硅胶管连接在一起,即组成简易的采集装置。相比于以前的研究,本次实验对呼出气中的水蒸气予以了考虑。水蒸气一方面容易冷凝在气袋内壁面,溶解 VOC,同样影响 VOC 的检出率,腐蚀气袋;另一方面占据采样管的吸附位点,也会影响 VOC 的检出率。因此实验添加了球形冷凝管,内管封闭冷水(10 ℃),呼出气流经外管,连接采样

袋。经核算在室内相对湿度 50% 的情况下,只要室温超过 20.8 ℃就不会结露;对于温度 37 ℃的呼出气,经过冷凝管后温度降至 15 ℃左右,若气袋温度等于室内温度,即 20 ℃以上时,核算得相对湿度低于 70%,不会在气袋内壁冷凝。

2.4 采样与富集过程

在正式采样前,受试者需先向未连接采样袋的冷凝管中吹气,以排除冷凝管中残余的空气。将冷凝管和采样袋连在一起。受试者按正常呼吸频率、呼吸强度向采样袋中吹气直至将 5 L 的气袋吹满。取下气袋,通过气体采样泵(0.4 L/min,10 min)将 4 L 呼出气富集至采样管。与此同时,用气体采样泵(0.4 L/min,15 min)连接采样管对环境空气进行采样,作为吸入空气样本。

3 实验结果及分析

3.1 呼吸量的定义与估算

潮气量 V_T (tidal volume) 是指静息状态下每次吸入或呼出的气量^[16]。参考 2001—2005 年的一次大规模人体生理常数方面的调研结果(见表 1,图 3)^[17],设定为不同年龄段、不同性别的受试者的肺通气。

表 1 河北省肺通气的均值

年龄/岁	男性		女性	
	<i>n</i>	肺通气/(L/min)	<i>n</i>	肺通气/(L/min)
10~12	37	12.93	29	11.98
13~14	34	13.26	37	12.49
15~16	34	13.04	31	11.00
17~18	35	13.37	33	10.54
19~26	47	12.15	55	11.77
27~34	53	11.24	60	9.87
35~44	48	12.58	52	10.08
45~54	44	11.01	36	9.33
≥55	21	12.36	36	10.34

注:*n* 为采样的样本量。

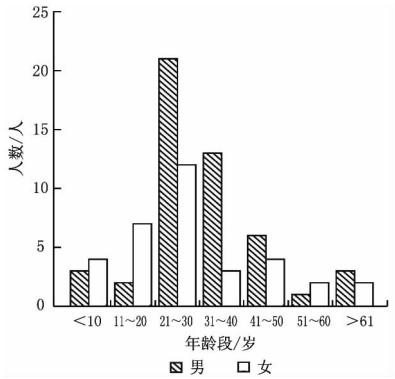


图 3 受试者的不同性别的年龄分布

3.2 样本量及分布

3.2.1 受试者分布

本次实验共测试 111 人·次,其中 3 人·次的
数据有明显的 GC/MS 异常,3 人·次没有及时对
环境进行采样,因此有效样本为 105 人·次。有
83 人参与了测试。

3.2.2 测试环境统计

本次实验共有测试地点(不重复)20 处,VOC
种类最少、浓度最低的地方是节能楼外(室外),
TVOC 质量浓度只有 0.006 mg/m³,共计测试受
试者 3 人;VOC 种类最多、浓度最高的地方是北门
洗衣店,TVOC 质量浓度为 2.304 mg/m³,共计测
试受试者 3 人(见图 4)。可以看出,大部分背景质
量浓度低于 0.5 mg/m³。

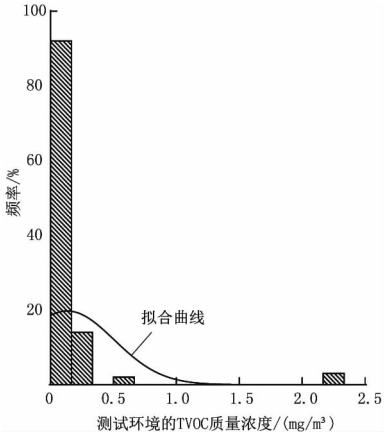


图4 按人次统计的测试环境 TVOC 质量浓度分布

3.3 VOC 检出种类

在 105 个样本中,平均每个样本的 VOC 种类
为 50.5(见图 5)。105 个有效样本中,呼出气的平

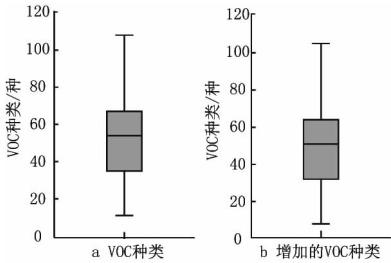


图5 呼吸样本中总体 VOC 种类数和与环境
相比呼吸中增加的净 VOC 种类数箱图

均 VOC 种类为 50.5,最大、最小分别为 108,11
种。共有 645 种 VOC,其中只被检出一次的 VOC
有 274 种。

由图 6 可知,绝大多数的 VOC 出现频次都较
低,低于 5%,说明个体差异性大;随着出现频次的
增高,VOC 种类整体下降。但是还是有一定的共
性物质,检出率最高的 20 种 VOC 见表 2。呼出的
VOC 有烷烃(脂肪族和芳香族为主)及含氧化合
物。

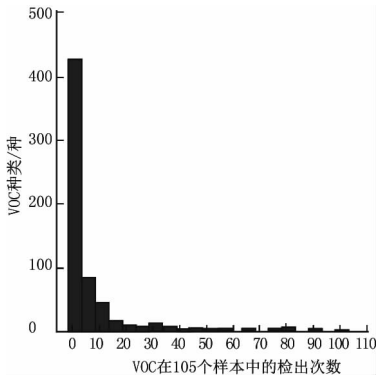


图6 VOC 出现频次

表 2 检出率最高的 20 种 VOC

VOC	归类	检出率/%	VOC	归类	检出率/%
丙酮	脂肪族酮	94.30	十五烷	脂肪族烷烃	75.20
1,4-二氯苯	氯化物	88.60	3-甲基-1,2-丁二烯	脂肪族烯烃	75.20
甲苯	芳香族烷烃	88.60	2-甲基-1,3-丁二烯	脂肪族烷烃	74.30
苯	芳香族烷烃	85.70	十二烷	脂肪族烷烃	73.30
壬醛	脂肪族醛	82.90	2-甲基-1,3,5-己三烯	脂肪族烯烃	73.30
萘	芳香族烷烃	81.00	乙苯	芳香族烷烃	72.40
1,3-二甲苯	芳香族烷烃	79.00	2,3-二甲基庚烷	脂肪族烷烃	65.70
丙烯基甲基硫醚	脂肪族硫化物	79.00	2,4-二甲基庚烷	脂肪族烷烃	61.00
3,7-二甲基癸烷	脂肪族烷烃	75.20	1,2-二甲基苯	芳香族烷烃	61.00
4-甲基辛烷	脂肪族烷烃	75.20	4-甲基癸烷	脂肪族烷烃	61.00

检出率高于 50%的物质中,参照美国环境保护
署(EPA)1990 年给出的有毒化合物列表^[18]有以下 8
种物质:甲苯、苯、萘、乙苯、1,4-二氯苯、邻二甲苯、
对二甲苯和苯酚,其中最小的出现频率为 53.3%,也
是比较常见的物质。其中甲苯、苯、乙苯、邻二甲苯

和对二甲苯在我国 GB/T 18883—2002《室内空气质
量标准》中规定有室内浓度下限^[19]。

3.4 半定量分析

3.4.1 呼吸气浓度分析

对 105 个有效样本进行了关于 8 种苯系物浓

度的统计,结果如图 7,8 所示。TVOC 平均质量浓度为 1.07 mg/m³,中值质量浓度为 0.78 mg/m³,最大值和最小值分别为 7.99,0.06 mg/m³。

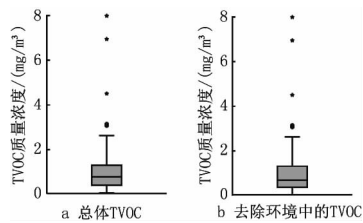


图7 呼吸样本中总体 TVOC 质量浓度和去除环境中的 TVOC 质量浓度

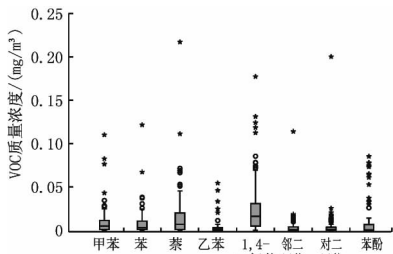


图8 8 种苯系物的质量浓度

甲苯、苯、乙苯、邻二甲苯和对二甲苯用的是自身的标准曲线;萘、1,4-二氯苯、苯酚由于实验条件的限制使用的是乙苯的标准曲线。中值质量浓度分别为:0.004 80 mg/m³(甲苯),0.002 95 mg/m³(苯),0.006 85 mg/m³(萘),0.001 23 mg/m³(乙苯),0.016 13 mg/m³(1,4-二氯苯),0.000 62 mg/m³(邻二甲苯),0.000 84 mg/m³(对二甲苯),0.000 43 mg/m³(苯酚)。1,4-二氯苯和萘的质量浓度明显高于其他,是呼吸中明显增加的污染物,可能是人自身新陈代谢产生的,也可能是因为皮肤暴露和消化道摄入,由呼吸排出。无论哪种苯系物,都有浓度高于平均水平 5 倍甚至更高的样本存在。说明样本的个体差异大。

3.4.2 散发强度分析

人体呼出净 VOC 质量浓度乘以通气量,可得到 VOC 的散发强度(见图 9)。为说明人体呼气散发量对环境的影响,根据环境舱测试的浓度-时间曲线,拟合得到地板的逐时散发强度。人体呼吸 VOC 的散发强度除以地板平均散发率,即可得到人体呼吸散发 VOC 的量相对建材的面积,如表 3 所示。

表 3 人体呼吸散发 VOC 量相对建材面积 m²

	苯系物				
	苯	甲苯	乙苯	对二甲苯	邻二甲苯
对应地板面积	1.17	1.99	0.33	0.59	0.37

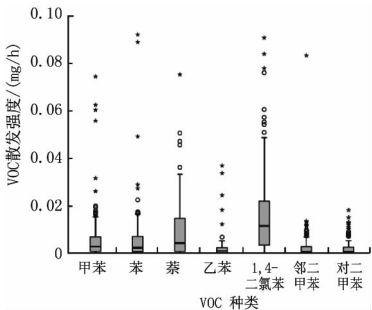


图9 呼吸样本中苯系物 VOC 散发强度

4 结论

人员密度大的空间如飞机、高速列车、会议室中人体是各种 VOC 散发的重要来源,也是导致室内空气质量问题的主要因素。目前国内外在人体作为污染源和污染汇方面的研究很少,缺乏系统的、定量的实验研究和基础数据。本文主要成果如下:

- 1) 独立搭建了实验装置,探索呼吸采样的方式,利用气相色谱-质谱(GC/MS)技术进行定性并部分定量的分析。对 111 人·次的呼出气进行采样,用统计的方法对人体呼出气中的 VOC 进行了系统的实验测试及分析。呼出气中平均每个样本的 VOC 种类是 50.5 种,共有 645 种 VOC,其中只被检出一次的 VOC 有 274 种,占有 VOC 种类的 42.5%。绝大多数的 VOC 出现频次都较低,低于 5%,说明个体差异性大。但是还是有一定的共性物质。
- 2) 人体呼吸散发 TVOC 质量浓度平均为 1.07 mg/m³,最大值和最小值分别为 7.99,0.06 mg/m³。其散发强度与建材相比不容忽视,尤其是在人员密度大的空间。

参考文献:

[1] 张寅平,张立志,刘晓华,等. 建筑环境传质学[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2006

[2] 彦启森,朱颖心. 建筑环境学[M]. 2 版. 北京:中国建筑工业出版社,2005

[3] Fanger P O. Introduction of the olf and the decipol units to quantify air-pollution perceived by humans indoors and outdoors [J]. Energy and Buildings, 1988,12(1):1-6

[4] Department of Building Science T U. Volatile organic compounds (VOC) emission in aircraft cabins through the cabin materials and operations of the

- airplanes[R],2011
- [5] Phillips M, Herrera J, Krishnan S, et al. Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans[J]. *Journal of Chromatography B*, 1999, 729(1/2): 75–88
- [6] Schreiber J S, Hudnell H K, Geller A M, et al. Apartment residents' and day care workers' exposures to tetrachloroethylene and deficits in visual contrast sensitivity [J]. *Environmental Health Perspectives*,2002, 110(7): 655–664
- [7] Schwarz K, Pizzini A, Arendacka B, et al. Breath acetone—aspects of normal physiology related to age and gender as determined in a PTR-MS study[J]. *Journal of Breath Research*,2009, 3(2)
- [8] Song G, Qin T, Liu H, et al. Quantitative breath analysis of volatile organic compounds of lung cancer patients[J]. *Lung Cancer*, 2010, 67(2): 227–231
- [9] Phillips M. Breath collection apparatus: US 67266371[P]. 2004–04–27
- [10] Moser B, Bodrogi F, Eibl G, et al. Mass spectrometric profile of exhaled breath-field study by PTR-MS [J]. *Respiratory Physiology & Neurobiology*,2005, 145(2/3): 295–300
- [11] 李增和,金亮君,邓高峰,等. PTR-MS 与 GC/MS 在 VOCs 分析中的比较[J]. *低温与特气*, 2009(4): 35–38
- [12] Van den Velde S, Nevens F, Van Hee P, et al. GC-MS analysis of breath odor compounds in liver patients[J]. *Journal of Chromatography Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2008, 875(2): 344–348
- [13] Perbellini L, Princivale A, Cerpelloni M, et al. Comparison of breath, blood and urine concentrations in the biomonitoring of environmental exposure to 1, 3-butadiene, 2, 5-dimethylfuran, and benzene [J]. *International Archives of Occupational and Environmental Health*,2003, 76(6): 461–466
- [14] Kim H. Seasonal variations in the household exposures of Korean housewives to volatile tap water disinfection by-products [J]. *Science of the Total Environment*,2008, 403(1/2/3): 59–67
- [15] Park K H, Jo W K. Personal volatile organic compound (VOC) exposure of children attending elementary schools adjacent to industrial complex[J]. *Atmospheric Environment*,2004, 38(9): 1303–1312
- [16] Wikipedia. Tidal volume[EB/OL]. (2009)http://en.wikipedia.org/wiki/Tidal volume
- [17] 朱广瑾. 中国人群生理常数与心理状况[M]. 北京: 中国协和医科大学出版社, 2006
- [18] Usepa. The clean air act amendments of 1990 list of hazardous air pollutants[R],1990
- [19] 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品研究所,中国环境科学研究院环境标准研究所,中国疾病预防控制中心辐射防护安全所,等. GB/T 18883—2002 室内空气质量标准[S]. 北京:中国标准出版社,2002